M. Smoluchowski.

O drodze średniej cząsteczek gazu i o związku jej z teoryą dyfuzyi.

KRAKÓW
NAKŁADEM AKADEMII UMIEJĘTNOŚCI
SKŁAD GŁÓWNY W KSIĘGARNI SPÓŁKI WYDAWNICZEJ POLSKIEJ
1906.

M. Smoluchowski.

O drodze średniej cząsteczek gazu i o związku jej z teoryą dyfuzyi.

KRAKÓW
NAKŁADEM AKADEMII UMIEJĘTNOŚCI
SKŁAD GŁÓWNY W KSIĘGARNI SPÓŁKI WYDAWNICZEJ POLSKIEJ
1906.

Osobne odbicie z T. XLVI. Seryi A. Rozpraw Wydziału mat.-przyr. Akademii Umiejętności w Krakowie.

Kraków 1906. — Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego, pod zarządem J. Filipowskiego.

O drodze średniej cząsteczek gazu i o związku jej z teoryą dyfuzyi.

Przez

M. Smoluchowskiego.

Wniesiono na posiedzeniu Wydziału mat.-przyr. 5 marca 1906; referent czł. Wł. Natanson.

§ 1). Ważną rolę w teoryi kinetycznej gazów odgrywa pojęcie „średniej drogi swobodnej“, pochodzące od Clausiusa i związane z tegoż teoryą kul sprężystych; rozumiemy przez nie średnią wartość dróg prostych, przebytych przez cząsteczkę gazu między chwilami spotkania się jej z innemi cząsteczkami. Wiadomo, że Maxwell, poprawiając wynik pierwotny Clausiusa podał wzór ścisły, z którego można obliczyć λ znając rozmiary drobin, ale mimo licznych prób nie udało się jeszcze znaleźć wzoru zupełnie ścisłego dla związku wielkości λ z doświadczalnie dostępnemi zjawiskami lepkości, przewodnictwa cieplnego i dyfuzyi, i dlatego też wartości przyjęte dla λ na podstawie tych zjawisk można uważać tylko za grubo przybliżone. Prawa ruchów „swobodnych“ drobin są zatem przynajmniej pod względem jakościowym nam znane. Zdaje się jednak, że nie zastanawiano się dotychczas wcale nad ruchami drobin powstającymi ze składania większej liczby takich dróg swobodnych — wskutek spotkań po sobie następujących, a sądzę, że i ten problemat zasługuje na roztrząsanie z punktu widzenia teoryi kinetycznej.

Można poprowadzić badanie w dwóch nieco odmiennych kierunkach: albo pytamy się a) o odległość między punktem wyjścia a miejscem cząsteczki osiągniętem w p e w n y m c z a s i e, albo też

b) o odległość osiągniętą po pewnej liczbie uderzeń. A z tego wynikają dwa pojęcia odpowiednie: a) odległości średniej osiągniętej w pewnym czasie, b) odległości średniej osiągniętej aż do chwili n tego uderzenia.

Drugie pojęcie zawiera w sobie zwykłą drogę „swobodną" jako specyalny przypadek dla $n=1$.

Pojęcie (a) ma tę wyższość ponad (b), że nie jest ograniczone do hipotezy kul sprężystych. Średnia odległość przebyta podczas pewnego czasu jest wielkością określoną także, jeżeli ruch odbywa się pod wpływem jakichbądź sił międzycząsteczkowych (n. p. $\frac{1}{\pi^5}$ według Maxwella) po drodze ciągle skrzywionej. Obliczenie tej wielkości (a) jest jednak zawilsze od (b). Nawet dla czasu krótszego od przeciętnego trwania ruchu „swobodnego" trzeba uwzględnić pewne prawdopodobieństwo jednego, dwóch, trzech... zderzeń i z tego wynikającą możliwość ruchu zygzakowatego. Natomiast dla stosunkowo długiego przeciągu czasu rozważania te się upraszczają, gdyż wtedy oba pojęcia stają się identyczne. Wynika bowiem z praw zasadniczych prawdopodobieństwa, że liczba spotkań przypadkowych n w czasie t będzie stosunkowo tem więcej do liczby średniej N temu czasowi odpowiadającej zbliżoną, czem ta liczba będzie większa. Zatem też wielkości (a) i (b), oznaczające tę samą odległość, ale jedna jako funkcyę czasu t, druga jako funkcyę liczby n, muszą się stać identyczne w tym przypadku granicznym dużych n, t.

§ 2. Objaśnimy to jeszcze łatwem obliczeniem, uproszczonem przez założenie, które także w dalszym ciągu przyjmiemy, że można pominąć zależność wielkości λ od zmiennej prędkości cząsteczki, albo też, co na to samo wychodzi, że porusza się ona wciąż z tą samą prędkością c.

Wtedy, jak wiadomo, prawdopodobieństwo osiągnięcia drogi x bez spotkania z inną drobiną jest

$$p_1 = e^{\frac{-x}{\lambda}} \tag{1}$$

czyli prawdopodobieństwo ruchu swobodnego podczas czasu t:

$$p_1 = e^{\frac{-ct}{\lambda}} \tag{2}$$

otrzymamy stąd prawdopodobieństwo takiego ruchu cząsteczki, że

podczas czasu t dozna tylko jednego spotkania, mnożąc prawdopodobieństwo spotkania w obrębie czasu $\theta \ldots \theta + d\theta$, to jest $\frac{c}{\lambda} e^{\frac{-c\theta}{\lambda}} d\theta$, przez prawdopodobieństwo, że od chwili θ aż do czasu t trwać będzie ruch swobodny, to jest $e^{\frac{-c(t-\theta)}{\lambda}}$ i całkując to wyrażenie według $d\theta$ między granicami θ i t:

$$p_2 = \int_0^t \frac{c}{\lambda} e^{\frac{-c\theta}{\lambda}} d\theta \, e^{\frac{-c(t-\theta)}{\lambda}} = \frac{ct}{\lambda} e^{\frac{-ct}{\lambda}} \tag{3}$$

Podobnie wynika prawdopodobieństwo dwóch spotkań w obrębie czasu t:

$$p_3 = \frac{1}{2}\left(\frac{ct}{\lambda}\right)^2 e^{\frac{-ct}{\lambda}}$$

a ogólnie prawdonodobieństwo $(n-1)$ spotkań:

$$p_n = \frac{1}{n!}\left(\frac{ct}{\lambda}\right)^n e^{\frac{-ct}{\lambda}} \tag{4}$$

Oczywiście suma wyrazów p musi się równać jedności: $lim\ (p_1 + p_2 + \ldots p_n) = 1$, ponieważ jest rzeczą pewną, że musi się zderzyć jakabądź ilość (wliczając zero) zderzeń w czasie t. Podobne rozważania stosują się do całek $\int_0^\infty \frac{c}{\lambda} p_k\, dt$. Wyrażenie $\frac{ct}{\lambda}$ przedstawiające „normalną“ ilość spotkań, na czas t przypadającą, oznaczymy literą N i rozwiniemy $n!$ według znanego wzoru przybliżenia, przez co otrzymamy:

$$p_n = \frac{1}{\sqrt{2n\pi}} \left[\frac{N}{n} e^{1-\frac{N}{n}}\right]^n$$

a dalej, stawiając $\frac{N}{n} = 1 + \delta$ i pomijając małe wyższych rzędów, otrzymujemy prawo dla ilości spotkań w danym czasie:

$$p_n = \frac{1}{\sqrt{2N\pi}} e^{\frac{-N\delta^2}{2}}$$

Wynika z tego istotnie, jak przedtem twierdziliśmy, że prawdopodobieństwo zboczenia δ od normalnej ilości N spotkań stosunkowo tem mniejszem jest, czem większa to ilość.

§ 3. Mając w dalszym ciągu głównie na oku przypadek stosunkowo dużego N, w którym różnica owych dwóch pojęć znika, możemy kwestyę zasadniczą związaną z niemi sformułować w następujący sposób: Obserwujemy, jak cząsteczki zderzając się z innemi i zakreślając drogi zygzakowate z pierwotnej swej pozycyi się oddalają i pytamy: Jakie jest prawdopodobieństwo, żeby cząsteczka po n zderzeniach nabyła wychylenia o składowych położonych w obrębie $\xi, \eta, \zeta, \ldots \xi + d\xi, \eta + d\eta, \zeta + d\zeta$? Dla ułatwienia rachunku wprowadzimy to samo założenie, jak przedtem: α) że λ jest wielkością stałą, a oprócz tego β) że przy uderzeniu się dwóch cząsteczek prawdopodobieństwo dla powstania jakiegokolwiek kierunku przestrzeni jest jednakowe. To ostatnie założenie jest ściśle usprawiedliwione tylko w razie, jeżeli środek ciężkości drobin spotykających się jest nieruchomy, w przeciwnym razie powodować musi błędy pewnego rodzaju (patrz § 7). To jest właśnie ta sama wadliwość, o której wspominaliśmy na początku § 1, a która występuje w więcej lub mniej wyraźnej formie we wszystkich obliczeniach, dotyczących teoryi kul sprężystych [1]). Wyniki te zatem‘ tak samo jak rezultaty zwykle przyjętej teoryi nie będą ilościowo ścisłe, ale dadzą przynajmniej jakościowy obraz zjawiska. Zresztą zobaczymy, że pewne wnioski w każdym razie pozostaną ważnymi.

§ 4. Stosunkowo łatwo da się wykonać obliczenie, jeżeli je jeszcze uprościmy, przyjmując, że każda drobina zawsze swobodnie zakreśla właśnie drogę λ. Wtedy każde uderzenie z równem prawdopodobieństwem nastąpić może w jakimśbądź punkcie kuli o promieniu λ, opisanej z miejsca poprzedniego uderzenia.

Prawdopodobieństwo $p_1(x)\,dx$, żeby miejsce pierwszego zderzenia położonem było między odciętemi $x \ldots x + dx$, jest zatem stosunkiem powierzchni obręczy wyciętej w tych odstępach do powierzchni całej kuli:

$$(7) \qquad p_1(x)\,dx = \frac{dx}{2\lambda} \text{ dla } -\lambda < x < +\lambda; \text{ zresztą } p_1(x) = 0.$$

Prawdopodobieństwo, że pierwsze zderzenie nastąpi w punkcie ξ, położonym gdziekolwiek między $x - \lambda$ i $x + \lambda$, a drugie między $x \ldots x + dx$, wynosi:

$$(8) \qquad p_2(x)\,dx = \frac{dx}{2\lambda} \int_{x-\lambda}^{x+\lambda} p_1(\xi)\,d\xi.$$

[1]) Patrz n. p. Boltzmann: Gastheorie I p. 95.

Tak samo prawdopodobieństwo, że n-te zderzenie nastąpi w $x \dots x + dx$:

$$p_n(x)\,dx = \frac{dx}{2\lambda}\int_{x-\lambda}^{x+\lambda} p_{n-1}(\xi)\,d\xi. \tag{9}$$

Obliczenie następujących po sobie p_n łatwo daje się wykonać, ale dla większych n wyniki stają się nieprzejrzyste i skomplikowane wskutek nieciągłości w funkcyi p_1. Omija się tę trudność, rozwijając funkcyę p_1 za pomocą całki Fouriera:

$$p_1(x) = \frac{1}{\pi}\int_0^\infty dq \int_{-\infty}^{+\infty} p_1(\alpha)\cos q(x-\alpha)\,d\alpha = \frac{1}{\pi}\int_0^\infty \frac{\sin q\lambda}{q\lambda}\cos qx\,dq \tag{10}$$

co pozwala na wyrażenie funkcyi p_n we formie:

$$p_n(x) = \frac{1}{\pi}\int_0^\infty \left(\frac{\sin q\lambda}{q\lambda}\right)^n \cos qx\,dq. \tag{11}$$

Rozwijając wyrażenie w nawiasach w szereg, można przekształcić dla dużych n całkę z pominięciem wyższych potęg:

$$p_n(x) = \frac{1}{\pi}\int_0^\infty e^{-\frac{nq^2\lambda^2}{6}}\cos qx\,dq = \sqrt{\frac{3}{2\pi n}}\,\frac{e}{\lambda}^{-\frac{3x^2}{2n\lambda^2}} \tag{12}$$

przyczem zastosowano wzór: $\int_0^\infty e^{-\beta z^2}\cos \alpha z\,dz = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\beta}}\,e^{-\frac{\alpha^2}{4\beta}}$

A zatem prawdopodobieństwo, że cząsteczka osiągnie odstęp $x \dots x + dx$ w czasie t $\left(\text{równym } \frac{n\lambda}{c}\right)$ będzie:

$$p_n(x)\,dx = \sqrt{\frac{3}{2\pi ct\lambda}}\;e^{-\frac{x3^2}{2ct\lambda}}\,dx \tag{13}$$

Z tego wynika średnia droga, przebyta w tym czasie:

$$\bar{r}_n = \sqrt{\frac{8n}{3\pi}}\,\lambda. \tag{14}$$

Zauważę jeszcze, że średni kwadrat drogi łatwo bezpośrednim sposobem otrzymać: średni kwadrat odległości z punktów kuli od danego punktu równa się sumie kwadratów promienia kuli a, i odstępu jej środka od owego punktu b, ponieważ we wyrażeniu $r^2 = a^2 + b^2 - 2\,ab\cos\theta$ średnia wartość ostatniej części równa się zero;

wynika więc, że średni kwadrat odległości przy n-tem zderzeniu równa się sumie kwadratów poprzednich dróg swobodnych, czyli

$$r_n^2 = n\lambda, \tag{15}$$

co jest ważnem dla jakiejbądź wartości n.

§ 5. Przejdźmy obecnie do dokładniejszego obliczenia, bez pomocy uproszczającego założenia § 4. Wiadomo, że cząsteczki nie przebywają wszystkie tej samej odległości swobodnej λ, lecz istnieje pewne prawdopodobieństwo dla osiągnięcia jakiejbądź odległości ϱ, mianowicie $e^{-\frac{\varrho}{\lambda}}$, a we warstwie $d\varrho$ przeciętnie zdarzy się $e^{-\frac{\varrho}{\lambda}} \frac{d\varrho}{\lambda}$ spotkań; z pomiędzy nich tylko część oznaczoną stosunkiem $\frac{2\pi\varrho\, dx}{4\pi\varrho^2} = \frac{dx}{2\varrho}$ będzie położona w obrębie warstwy $x \ldots x + dx$; zatem prawdopodobieństwo spotkania w obrębie $x \ldots x + dx$ będzie wynosić w całości:

$$p_1(x)\, dx = \int\limits_{\varrho=[x]}^{\infty} \frac{e^{-\frac{\varrho}{\lambda}}}{2\lambda\varrho}\, d\varrho\, dx = \frac{dx}{2\lambda} \int\limits_{[x]}^{\infty} \frac{e^{-\frac{\varrho}{\lambda}}}{\varrho}\, d\varrho, \tag{16}$$

gdzie dla ujemnych odciętych należy podstawić bezwzględną wartość $[x]$.

Oczywiście podwójna wartość całki z tego wyrażenia między granicami 0, ∞ równać się musi jedności, co łatwo sprawdzić za pomocą całkowania częściami.

Wiemy zatem, że prawdopodobieństwo pierwszego spotkania w odstępie $z \ldots z + dz$ jest $p_1(z)\, dz$, i że $p_1(x-z)\, dz$ będzie prawdopodobieństwem spotkania w odstępie $x \ldots x + dx$ dla drobiny, która wyszła z punktu z. W całości zatem prawdopodobieństwo drugiego spotkania w odstępie $x \ldots x + dx$, bez względu na miejsce pierwszego, będzie:

$$p_2(x)\, dx = dx \int\limits_{-\infty}^{+\infty} p_1(z)\; p_1(x-z)\, dz, \tag{17}$$

w podobny sposób prawdopodobieństwo trzeciego spotkania w obrębie $x \ldots x + dx$:

$$p_3(x)\, dx = dx \int\limits_{-\infty}^{+\infty} p_2(z)\, p_1(x-z)\, dz, \quad \text{a w ogóle:}$$

$$p_n(x)\,dx = dx \int_{-\infty}^{+\infty} p_{n-1}(z)\, p_1(x-z)\, dz. \tag{18}$$

Z powodu kształtu więcej skomplikowanego funkcyi p_1 nie możemy zastosować bezpośrednio tej samej metody, co w § 4.

Jeżeli jednak szereg wyrazów (18) przekształcimy zapomocą całkowania częściowego:

$$\int p_{n-1}(z)\, p_1(x-z)\, dz = p_1(x-z)\int p_{n-1}(z)\, dz + \int dz\, p_1'(x-z)\int p_{n-1}(z) dz,$$

i jeżeli zważymy, że p_1 znika dla $+\infty$, $-\infty$, otrzymamy formę dogodniejszą:

$$p_n(x) = -\int_{-\infty}^{+\infty} dy\, p_1'(y) \int^{x-y} p_{n-1}(z)\, dz, \tag{19}$$

gdzie wprowadzono zmienną $y = x - z$.

W wyrażeniu tem podstawmy funkcyę z równania (16) wynikającą

$$p_1'(y) = -\frac{1}{2\lambda}\frac{e^{-\frac{(y)}{\lambda}}}{y}$$

w której wykładnik zawiera wartość bezwzględną (y). Wskutek tego całka rozpada się na dwie części, sięgające od $-\infty$ do 0 i od 0 do $+\infty$, które znów można złączyć, podstawiając w pierwszej zmienną y ze znakiem przeciwnym. Tak otrzymujemy

$$p_n(x) = -\frac{1}{2\lambda}\int_0^{\infty} \frac{e^{-\frac{y}{\lambda}}}{y}\left[\int_0^{x-y} - \int_0^{x+y} p_{n-1}(z)\, dz\right] dy \tag{21}$$

Ażeby módz obliczyć kolejne p_n zapomocą tego wzoru, przekształcimy obecnie funkcyę p_1 przez użycie całki Fouriera:

$$p_1(z) = \frac{1}{2\lambda\pi}\int_0^{\infty} dq \int_{-\infty}^{+\infty} \cos q(z-\alpha) \int_{[\alpha]}^{\infty} \frac{e^{-\frac{\varrho}{\lambda}}}{\varrho}\, d\varrho\, d\alpha =$$

$$= \frac{1}{2\lambda\pi}\int^{\infty} dq \int_0^{\infty} [\cos q(z-\alpha) + \cos q(z+\alpha)] \int_{\alpha}^{\infty} \frac{e^{-\frac{\varrho}{\lambda}}}{\varrho}\, d\varrho\, d\alpha$$

i zapomocą całkowania częściowego według α:

$$p_1(z) = \frac{1}{\pi\lambda}\int_0^{\infty} \frac{dq \cos qz}{q}\, \varphi(q), \tag{22}$$

(23) gdzie użyliśmy skrócenia: $\varphi(q) = \int\limits_0^\infty \sin q\alpha \frac{e^{-\frac{\alpha}{\lambda}}}{\alpha} d\alpha.$

Z zastosowania wzoru (21) wynika zatem:

$$p_2(x) = -\frac{1}{2\lambda^2\pi}\int\limits_0^\infty \frac{e^{-\frac{y}{\lambda}}}{y}\int\limits_d^\infty \frac{dq}{q^2}\varphi(q)\left[\sin q(x-y) - \sin q(x+y)\right] =$$

(24) $$= \frac{1}{\lambda^2\pi}\int\limits_0^\infty d\varrho \cos \varrho x \left[\frac{\varphi(\varrho)}{\varrho}\right]^2$$

a tak samo w ogólnym razie:

(25) $$p_n(x) = \frac{1}{\pi}\int\limits_0^\infty \left[\frac{\varphi(q)}{q\lambda}\right]^n \cos qx\, dq.$$

To wyrażenie upraszcza się wskutek rozwinięcia $\sin q\alpha$ w szereg, co przekształca funkcyę (23) w:

(26) $$\varphi(q) = q\lambda\left[1 - \frac{(q\lambda)^2}{3} + \frac{(q\lambda)^4}{5} - \ldots\right] = arctg(q\lambda)$$

i dalej, dla dużych n wskutek pominięcia wyższych potęg, staje się zupełnie analogicznem do równania (12):

(27) $$p_n(x) = \frac{1}{\pi}\int\limits_0^\infty e^{-\frac{nq^2\lambda^2}{3}} \cos qx\, dq = \frac{1}{2x}\sqrt{\frac{3}{\pi n}}\, e^{-\frac{3x^2}{4n\lambda^2}}.$$

Prawdopodobieństwo że cząsteczka w czasie t z pozycyi początkowej przejdzie do warstwy odległej o $x \ldots x+dx$, jest zatem:

(28) $$p_n(x)\, dx = \frac{\beta}{\sqrt{\pi t}} e^{-\frac{\beta^2 x^2}{t}} dx,$$

gdzie β oznacza spółczynnik $\sqrt{\frac{3t}{4n\lambda^2}} = \sqrt{\frac{3}{4c\lambda}}$,

a ogólnie prawdopodobieństwo ruchu z początku spółrzędnych do elementu objętościowego o spółrzędnych x, y, z:

(29) $$p_n(x, y, z)\, dx\, dy\, dz = \left[\frac{\beta}{\sqrt{\pi t}}\right]^3 e^{-\frac{\beta^2(x^2+y^2+z^2)}{t}} dx\, dy\, dz.$$

Z tego wynika średni odstęp w kierunku dodatnich lub ujemnych x):

(30) $$\bar{x} = \frac{1}{\beta}\sqrt{\frac{t}{\pi}}$$

średnia odległość w kierunku promienia wodzącego:

$$\bar{r} = \frac{1}{2\beta}\sqrt{\frac{t}{\pi}} = \frac{4\lambda}{\sqrt{3\pi}}\sqrt{n} = 4\sqrt{\frac{c\lambda t}{3\pi}} \tag{31}$$

średni kwadrat odległości $\overline{r^2} = \frac{3}{2\beta^2 t} = 2n\lambda^2 = 2c\lambda t.$ (32)

§ 6. Zaznaczyć należy, że obliczenie to pozostaje ważne, jeżeli wielkości λ, c, n odnosimy do cząsteczki poruszającej się wśród gazu innego rodzaju, tylko że na wartość wielkości λ wtedy będzie wpływała także natura cząsteczek tego gazu. Upoważnia nas to do bezpośredniego zastosowania naszego rezultatu do dyfuzyi jednego gazu przez drugi, w razie, jeżeli różnice koncentracyi są tak małe, że λ można uważać za stałe.

Wyobraźmy sobie, że w pewnej chwili koncentracya (t. j. stosunkowa liczba cząsteczek pierwszego rodzaju) w różnych odstępach x od płaszczyzny zerowej posiada wartości określone przez funkcyę $f_0(x)$. Wtedy każda warstwa dx tej mieszaniny tworzy jakby źródło o obfitości $f_0(x)\,dx$, z którego się rozchodzą drobiny według prawa (28). Po upływie czasu t zatem w punkcie X panować będzie koncentracya:

$$f(X,t) = \frac{\beta}{\sqrt{\pi t}}\int_{-\infty}^{+\infty} f_0(x)\, e^{-\frac{\beta^2(X-x)^2}{t}}\, dx \tag{33}$$

Jest to zupełnie ten sam wzór, który wynika w klasycznej teoryi dyfuzyi jako rozwiązanie równania różniczkowego dyfuzyi dla owych warunków początkowych, jeżeli położymy spółczynnik dyfuzyi:

$$D = \frac{1}{4\beta^2} = \frac{c\lambda}{3}. \tag{34}$$

Odnajdujemy w tym wzorze (34) znany rezultat teoryi kinetycznej gazów [1]). Metoda tutaj wyłożona, którąby nazwać można bezpośrednią, przewyższa zwykłe obliczenia pod tym względem, że w bezpośrednio zrozumiały sposób tłómaczy znaczenie fizyczne całki (33), otrzymywanej zwykle zapomocą zawiłych matematycznych rozważań, za pośrednictwem równania różniczkowego.

Tak samo też w przypadku trójwymiarowym wynika bezpośrednio ze wzoru (29) ogólne rozwiązanie przy danych warunkach początkowych.

---

1) Patrz n. p. Boltzmann, Gastheorie I p. 90.

Koncentracya w danym punkcie będzie w chwili t:

$$f(t) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\beta}{\sqrt{t}}\right)^3 \int_0^\infty \psi(r)\, e^{-\frac{\beta^2 r^2}{t^2}} r^2 dr^2, \tag{35}$$

gdzie $\psi(r)$ oznacza średnią wartość koncentracyi początkowej na powierzchni kuli koło owego punktu z promieniem r wykreślonej [1]).

§ 7. Zauważmy jeszcze, że uproszczone rozumowanie § 4 wydało wynik zupełnie analogiczny, z tą jednak różnicą, że spółczynnik dyfuzyi otrzymał tylko połowę powyższej wartości. To zgadza się zupełnie z odpowiedniem obliczeniem według zwykłej metody racyonalnie przeprowadzonem. Czyniąc bowiem założenie, że każda drobina zakreśla swobodną drogę równą λ, można w obliczeniu drobin dosięgających daną płaszczyznę uwzględnić tylko te, które znajdują się w warstwie λ; a przeciętna przez nie zakreślona droga aż do owej płaszczyzny będzie tylko $\frac{\lambda}{2}$, podczas gdy według ścisłego pojęcia średniej drogi swobodnej powinna być równa λ.

Także powyższe rezultaty § (5) oczywiście nie będą ilościowo ścisłe z powodu założeń upraszczających § (3), co stanowi wadę wspólną naszych obliczeń i zwykłej teoryi tych zjawisk. Usiłowano, co prawda, uwolnić od niej teoryę zwyczajną, uwzględniając, że zderzenia każdej cząsteczki z innemi przeciętnie sprzyjają zachowaniu kierunku jej ruchu pierwotnego (persistency of motion).

Jeans [2]) obliczył istotnie, że prędkość po uderzeniu przeciętnie posiadać będzie składową równą 0·406 prędkości przed uderzeniem w kierunku ruchu pierwotnego. Co do wpływu dalszych uderzeń Jeans nie wykonał jednak obliczenia ścisłego, lecz ograniczył się do rozumowania przybliżonego, składając drogi, jakieby wynikły z uwzględnienia średniej „persistency", zamiast utworzyć przeciętną wartość dróg złożonych z uwzględnieniem każdorazowej „persistency". Zapewne jednak obliczenia Jeans'a wymagające pomnożenia wielkości λ przez spółczynnik 1·684 będzie więcej przybliżone

---

[1]) Patrz n. p. Riemann - Weber: Partielle Differentialgleichungen 2 p. 125. Wskutek tych wyników możnaby oczywiście do wzorów (28 — 32) dojść także drogą odwrotną, na podstawie zwykłej teoryi dyfuzyi.

[2]) Phil. Mag. 8 p. 670 (1904).

do rzeczywistości aniżeli zwykły rachunek. Z tem samem uzasadnieniem możemy ten spółczynnik wprowadzić też do naszych wzorów.

Łatwo zrozumieć, jak należałoby wykonać obliczenie całkiem ścisłe, bez żadnych uproszczeń, według naszej metody, ale wskutek trudności całkowania nie wydaje się ono zachęcające. Różnica z wynikami § 5 występować musi w kształcie funkcyi p_n dla małych liczb n; wpływ kierunku prędkości początkowej musi się jednak szybko zacierać w kolejnych spotkaniach tak, że drogi zakreślone w grupach następujących po sobie, n. p. dziesięciu spotkaniach uważać można za zupełnie niezależne. Dla większych liczb n zatem kształt funkcyi p_n pozostanie taki sam jak (28), tylko spółczynnik β będzie nieco odmienny. Zdaje się, że w kinetycznej teoryi cieczy wpływ „persistency“ musi jeszcze więcej występować, dla tego też dla cieczy wzór (34) może być użytym chyba do wskazania przybliżonego rzędu wielkości λ na podstawie spółczynników dyfuzyi.

maldehydu na skrobię i o połączeniu jodu z amylodekstryną (1 tabl.) (str. 263—271). — E. Kraft: Badania doświadczalne nad skalą barw interferencyjnych (1 ryc. i 4 tabl.) (str. 272—323). — W. Baczyński i S. Niementowski: Studya nad bromowaniem benzimidazolów (str. 324—391). — K. Zakrzewski: O oscylacyi krążka w płynie lepkim (str. 392—398). — Wł. Natanson: O funkcyi dysypacyjnej płynów lepkich (str. 399—404). — Wł. Natanson: O odkształcaniu krążka plastyczno-lepkiego (str. 405—423). — St. Bądzyński i K. Panek: O kwasie alloksyproteinowym prawidłowym składniku moczu ludzkiego (str. 424—432). — J. Zaleski: Badania nad mezoporfiryną (str. 433—451). — S. Niementowski: O kwasie chloraldwuantranilowym (str. 452—456). — K. Olszewski: Przyrządy do skroplenia powietrza i wodoru (str. 457—470) — L. Marchlewski: Przyczyna bierności optycznej wodnych roztworów kwasu antiwinowego (str. 471—472).

Rozprawy Wydziału matematyczno-przyrodniczego Akademii Umiejętności. Serya III. Tom 3. Dział A.

Ogólnego zbioru tom 43 A.

Br. Pawlewski: O działaniu chlorku tionylu na oksimy i własnościach kamferonitrylu (str. 1—7) — D. Russjan: Kilka twierdzeń z teoryi wyznaczników str. 8—13). — St. Zaremba: Uwagi o pracach Profesora Natansona nad teoryą tarcia wewnętrznego (str. 14—21). — K. Dziewoński: O dekacyklenie (trójnaftylenbenzolu) nowym węglowodorze i czerwonym związku siarkowym dwunaftylentiofenie (str. 22—38). — S. Żaremba: O metodach średniej arytmetycznej Neumanna i Robina w przypadku, gdy ograniczenie nie jest spójne (str. 39—70). — M. Smoluchowski: O zjawiskach aerodynamicznych i połączonych z nimi objawach cieplnych (str. 71—106) — M. Smoluchowski: Przyczynek do teoryi endosmozy elektrycznej i kilku zjawisk pokrewnych (str. 110—127). — R. Załoziecki: O nitrowaniu niżej wrzących frakcyj ropy galicyjskiej (str. 128—137). — B. Pawlewski: Bezpośrednia synteza α-fenylobenzimidazolu (str. 138—141). — K. Olszewski: Nowy przyrząd do skraplania wodoru (1 ryc.) (str. 142—147). — J. Puzyna: O sumach nieskończenie wielu szeregów potęgowych i o twierdzeniu Mittag-Lefflera z teoryi funkcyi (str. 148—178). — Wł. Natanson: O zastosowaniu równań Lagrange'a w teoryi tarcia wewnętrznego (str. 179—194). — Wł. Natanson: O stopniu przybliżenia pewnych równań w teoryi tarcia wewnętrznego (str. 195—222). — St. Zaremba: O pewnem uogólnieniu klasycznej teoryi tarcia wewnętrznego (str. 223—246). — St. Zaremba: O pewnem zagadnieniu hydrodynamiki będącem w związku ze zjawiskiem podwójnego załamania światła w cieczach odkształcanych i rozbiór pracy prof. Natansona o tym przedmiocie (str. 247—266). — Wł. Gorczyński. Badania nad przebiegiem rocznym insolacyi (str. 267—350). — C. Russjan: Metoda Pfaffa całkowania równań różniczkowych cząstkowych rzędu pierwszego. Część I. (str. 351—396). — K. Reutt i Br. Pawlewski: O kondensacyi oksimów z hydrazynami oraz o własnościach hydrazonów (str. 397—407). — K. Dziewoński: O dekacyklenie (trójnaftylenbenzolu), nowym węglowodorze aromatycznym i czerwonym związku siarkowym, dwunaftylentiofenie (str. 408—418). — Wł. Satke: Względna wilgotność w Tarnopolu (tabl. I.) (str. 419—434). — L. Marchlewski: Z chemii chlorofilu. O filoetrynie (tabl. II.) (str. 435—439). — L. Bruner i St. Tołłoczko: O szybkości rozpuszczania się ciał stałych (4 ryc.) (str. 440—481). — St. Zaremba: O pewnej postaci doskonalszej teoryi relaksacyi (str. 482—502). — St. Zaremba: Zasada ruchów względnych i równania mechaniki fizycznej (Odpowiedź prof. Natansonowi) (str. 503—510). — C. Russjan: Metoda Pfaffa całkowanie równań różniczkowych cząstkowych rzędu pierwszego. Część druga. (str. 511—576). — J. Kowalski i Br. Zdanowski: Nowa metoda mierzenia oporów płynnych i kilka jej zastosowań (1 ryc.) (str. 577—594). — W. Natanson: Uwagi nad teoryą zjawiska zluźniania (str. 595—615). — Errata (str. 617).

Rozprawy Wydziału matematyczno-przyrodniczego Akademii Umiejętności. Serya III. Tom 4. Dział A.

Ogólnego zbioru tom 44 A.

K. Dziewoński: O fenylacenaftylmetanie, nowym węglowodorze aromatycznym (str. 1—11). — Wł. Natanson: O pewnej właściwości podwójnego załamania światła w cieczach odkształcanych, mogącej posłużyć do wyznaczania ich czasu

zluźniania (3 ryc.) (str. 12—33). — I. Mościcki: Badania nad wytrzymałością dielektryków (9 ryc.) (str. 34—53). — I. Mościcki i M. Altenberg: O stratach dielektrycznych w kondensatorach pod wpływem działania prądów przemiennych (6 ryc.) (str. 54—75). — E. Bandrowski i A. Prokopeczko: O działaniu benzolu na azoksybenzol w obecności chlorku glinowego (str. 76—82). — K. Zakrzewski: O położeniu osi optycznych w cieczach odkształconych (2 ryc.) (str. 83—89). — K. Dziewoński: O budowie β-fenylacenaftylmetanu i jego pochodnych: kwasu β-benzylnaftalowego i kwasu β-benzoylnaftalowego (str. 90—104). — T. Estreicher: O własnościach fizycznych tlenu w nizkich temperaturach. Część I i II. (6 ryc.) (str. 105—132). — Wł. Natanson: Uwagi nad pracami prof. Zaremby, tyczącemi się teoryi podwójnego załamania światła w cieczach odkształcanych (str. 133—143). — M. Smoluchowski: O powstawaniu żył podczas wypływu cieczy (7 ryc.) (str. 144—157). — T. Godlewski: O dyssocyacyi elektrolitów w roztworach alkoholowych (str. 158—196). — J. Hetper i L. Marchlewski: Studya nad barwikiem krwi (2 tabl.) (str. 197—204). — S. Opolski: Wpływ światła i ciepła na chlorowanie i bromowanie homologów tiofenu (str. 205—215). — J. Morozewicz: O bekelicie, cero-lantano-dydymo-krzemianie wapna (tabl. III) (str. 216—222). — L. Tochtermann: O działaniu chlorku tionylu na tiobenzamid (str. 223—228). — S. Niemczycki: Przyczynek do syntez zapomocą chlorku cynkowego (str. 229—232). — K. Kraft i K. Zakrzewski: Metoda wyznaczania kierunków głównych i stałych optycznych w przypadku podwójnego załamania, połączonego ze skręceniem (6 ryc.) (str. 233—257). — J. Buraczewski i L. Marchlewski: Studya nad barwikiem krwi i chlorofilem (str. 258—262). — L. Marchlewski: Identyczność cholehematyny, bilipurpuryny i filoezytryny (str. 263—266).

Rozprawy Wydziału matematyczno-przyrodniczego Akademii Umiejętności. Serya III. Tom 5. Dział A.

Ogólnego zbioru tom 45 A.

Treść zeszytu I i II.

S. Kępiński: Całkowanie równania $\frac{\partial^2 j}{\partial \xi^2} - \frac{1}{\xi}\frac{\partial j}{\partial t} = 0$ (str. 1—10). — S. Niementowski i M. Seifert: Nowe dwuchinolyle (str. 11—18). — S. Zaremba: Ogólne rozwiązanie zagadnienia Fouriera (str. 19—118). — T. Godlewski: Aktyn i jego produkta (4 ryc.) (str. 119—132). — S. Niementowski: Kondensacya kwasu antranilowego z benzoylooctanem etylowym (str. 133—144).

Treść zeszytu III.

St. Opolski: Wpływ światła i ciepła na chlorowanie i bromowanie homologów tiofenu. Część II (str. 145—155). — A. Witkowski: O rozszerzalności wodoru (5 ryc. i 2 tabl.) (str. 156—192).

Treść zeszytu IV.

A. Witkowski: O rozszerzalności wodoru (5 ryc. i 2 tabl., dok., str. 193). — K. Olszewski: Dalsze próby skroplenia helu (str. 194—198) — K. Olszewski: Przyczynek do oznaczania punktu krytycznego wodoru (str. 199—205). — K. Zakrzewski i K. Kraft: O kierunkach głównych w cieczach, łamiących światło podwójnie wskutek ruchu (11 ryc.; str. 206—208.

Rozprawy Wydziału mat.-przyrod. wychodzą od r. 1901 w dwóch działach: A. (nauki matematyczno-fizyczne), B. (nauki biologiczne).

Każdy dział będzie wychodzić w zeszytach, obejmujących o ile możności cały materyał posiedzenia miesięcznego Wydziału (których jest 10 do roku), w całych arkuszach druku z ciągłą paginacyą. Z końcem roku dołączona zostanie do ostatniego zeszytu każdego działu karta tytułowa i spis prac w tomie zawartych. Bez względu na możliwą ilość materyału, zawartego w tomie, ilość rycin lub tablic, cena tomu z działu A. wynosić będzie tylko 8 kor., a z działu B. 10 kor. rocznie — w Królestwie Polskiem dział A. 3 rs., a dział B. 4 rs. rocznie.

Skład główny; na Galicyę: — Księgarnia Spółki wydawniczej w Krakowie: na Królestwo Polskie: Księgarnia Gebethnera i Wolffa w Warszawie.